

Optical device comprising an ion conductor whose refractive index can be varied by applying a voltage, useful as a tunable Bragg grating optical waveguide, comprises electrodes capable of absorbing and desorbing ions

Patent Assignee: ALCATEL; ALCATEL SA; ALCATEL ALSTHOM CIE GEN ELECTRICITE
Inventors: ANDRIEU X; BARUSSEAU S; JACQUET J; PASTOURET A

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|----------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| EP 1435540 | A1 | 20040707 | EP 2003293178 | A | 20031216 | 200450 | B |
| FR 2849700 | A1 | 20040709 | FR 200328 | A | 20030103 | 200450 | |
| JP 2004212993 | A | 20040729 | JP 2003429369 | A | 20031225 | 200450 | |
| US 20040131314 | A1 | 20040708 | US 2003740760 | A | 20031222 | 200450 | |

Priority Applications (Number Kind Date): FR 200328 A (20030103)

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|--|------|----------|------|--------------|--------------|
| EP 1435540 | A1 | F | 13 | G02F-001/19 | |
| Designated States (Regional): AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR | | | | | |
| FR 2849700 | A1 | | | G02F-001/035 | |
| JP 2004212993 | A | | 37 | G02F-001/01 | |
| US 20040131314 | A1 | | | G02B-006/16 | |

Abstract:

EP 1435540 A1

NOVELTY Optical device comprising a transparent ion conductor whose refractive index can be varied by applying a voltage to electrodes in ionic contact with the conductor comprises electrodes capable of absorbing and desorbing ions.

DETAILED DESCRIPTION An INDEPENDENT CLAIM is also included for modifying the refractive index of a transparent ion conductor by placing a pair of electrodes in contact with the conductor, applying a voltage below 20 V to the electrodes to modify the refractive index, and switching off the voltage to produce a conductor with a modified refractive index.

USE The device is especially useful as a tunable Bragg grating optical waveguide (fiber or flat), e.g. in wavelength demultiplexing applications.

ADVANTAGE Reversible changes in refractive index can be produced at voltages below 20 V,

especially 5 V or less.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) The drawing shows a longitudinal side view of the optical fiber conductor.

pp; 13 DwgNo 1/8

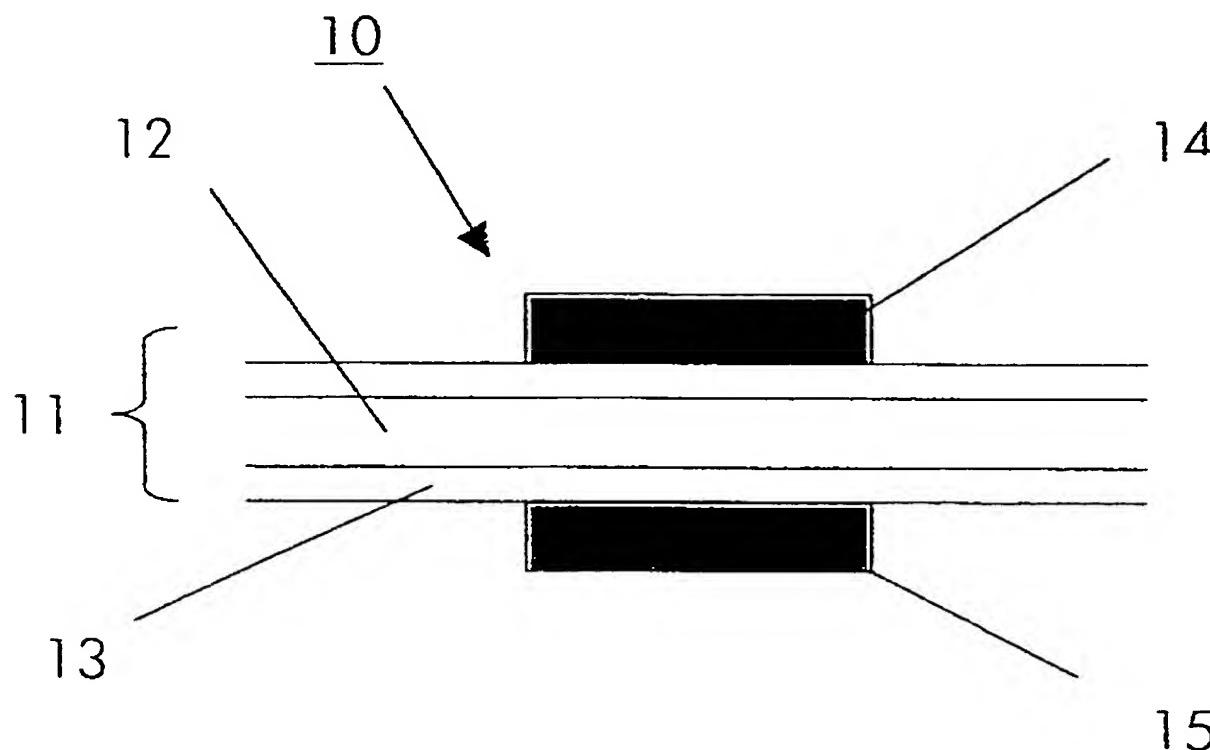
Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ELECTRONICS - Preferred Electrodes: These comprise active carbon or a conductive polymer, or one comprises a cation-inserting transition metal oxide, sulfide or sulfate and the other comprises an anion-inserting material selected from graphitic oxides, graphite, coke, carbon black and glassy carbon.

POLYMERS - Preferred Electrodes: Suitable electrode materials include conductive polymers, especially polypyrrole, polythiophene, polyaniline, polyacetylene and poly-p-phenylene.

Preferred Conductor: This comprises a polymer containing a dissolved salt, especially a polyether (e.g. polyoxyethylene), polyacrylonitrile, polymethyl methacrylate or polyvinyl chloride.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Conductor: This comprises a polymer containing a dissolved salt selected from lithium perchlorate, hexafluoroarsenate, hexafluorophosphate, tetrafluoroborate, trifluoromethanesulfonate, trifluoromethanesulfonimide or bis(perfluoroethylsulfonimide) or a tetralkylammonium chloride



Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 16361555

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-212993
(P2004-212993A)

(43) 公開日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int.Cl.⁷

G02F 1/01
G02B 6/00
G02B 6/02
G02B 6/12

F I

GO2F 1/01
 GO2B 6/00 391
 GO2B 6/02
 GO2B 6/12
 GO2B 6/12

テーマコード(参考)

2H047
 2H050
 2H079

審査請求 未請求 請求項の数 30 O.L. 外国語出願 (全 37 頁)

(21) 出願番号

特願2003-429369(P2003-429369)

(22) 出願日

平成15年12月25日(2003.12.25)

(31) 優先権主張番号

0300028

(32) 優先日

平成15年1月3日(2003.1.3)

(33) 優先権主張国

フランス(FR)

(71) 出願人

391030332

アルカテル

フランス国、75008 パリ、リュ・ラ
・ボエティ 54

(74) 代理人

100062007

弁理士 川口 義雄

(74) 代理人

100113332

弁理士 一入 章夫

(74) 代理人

100114188

弁理士 小野 誠

(74) 代理人

100103920

弁理士 大崎 勝真

(74) 代理人

100124855

弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

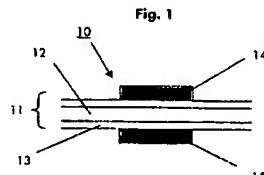
(54) 【発明の名称】屈折率可変の光学装置

(57) 【要約】

【課題】低い電圧を用いて、材料の体積全体で可逆的な屈折率変化が得られる光学装置を提供する。

【解決手段】この装置は、可動イオンを含む光透過材料からなるイオン導電体と、イオンを吸収および脱着可能で前記イオン導電体とイオン接触する少なくとも一組の電極とを含む。イオン導電体の少なくとも一つのエリアの屈折率が、電極間に印加される電圧の作用で変化する。電極は、活性炭と、導電性ポリマーと、その構造にイオンを挿入可能な挿入材料との中から選択される電気化学活性材料を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可動イオンを含む光透過材料からなるイオン導電体と、少なくとも一組の電極とを含み、前記イオン導電体の少なくとも一つのエリアの屈折率が、電極間に印加される電圧の作用で変化しうる光学装置であって、前記電極が、イオンを吸収および脱着可能で前記イオン導電体とイオン接触することを特徴とする、装置。

【請求項 2】

前記電極の各々が、活性炭と、導電性ポリマーと、その構造にイオンを挿入可能な挿入材料との中から選択される電気化学活性材料を含む、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 3】

10

前記電極が、電気化学活性材料として活性炭を含む、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 4】

前記活性炭が、 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える表面積を有する、請求項 3 に記載の装置。

【請求項 5】

前記電極のうちの第一の電極が、電気化学活性材料として、その構造にカチオンを挿入可能な材料を含み、前記電極のうちの第二の電極が、電気化学活性材料として、その構造にアニオンを挿入可能な挿入材料を含む、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 6】

構造にカチオンを挿入可能な前記材料が、遷移金属酸化物、硫化物、硫酸塩、およびそれらの混合物の中から選択される、請求項 5 に記載の装置。

20

【請求項 7】

構造にアニオンを挿入可能な前記材料が、黒鉛酸化物、黒鉛、コークス、カーボンブラック、およびガラス状カーボンの中から選択される、請求項 5 に記載の装置。

【請求項 8】

前記電極が、電気化学活性材料として導電性ポリマーを含む、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 9】

前記導電性ポリマーが、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、およびポリパラフェニレンの中から選択される、請求項 8 に記載の装置。

【請求項 10】

前記イオン導電体が、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、および NH_4^+ の中から選択される少なくとも一つのカチオンと、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 CF_3CO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BH_4^- 、 SCN^- 、 N_3^- 、 I^- および Br^- の中から選択される少なくとも一つのアニオンを含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の装置。

30

【請求項 11】

ガイド部を構成する材料が、解離した塩を含むポリマーと、溶剤に溶かした塩を含むポリマーとの中から選択される、請求項 10 に記載の装置。

【請求項 12】

溶かした塩を含む前記ポリマーが、ポリエーテルおよびポリオキシエチレンの中から選択される、請求項 11 に記載の装置。

40

【請求項 13】

溶剤に溶かした塩を含む前記ポリマーが、熱可塑性ポリマー、フッ素を含むホモポリマー、およびフッ素を含むコポリマーの中から選択される、請求項 11 に記載の装置。

【請求項 14】

溶剤に溶かした塩を含む前記ポリマーが、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、およびそれらのコポリマーの中から選択される熱可塑性ポリマーである、請求項 13 に記載の装置。

【請求項 15】

前記塩が、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリ

50

フルオロメタンスルホンイミドリチウム、トリフルオロメタンスルホンメチドリチウム、ビス(ペルフルオロエチルスルホンイミド)リチウム、およびテトラアルキルアンモニウム塩化物の中から選択される、請求項11から14のいずれか一項に記載の装置。

【請求項16】

前記イオン導電体が、ガイド部とクラッド部とを含む導波路に含まれる、請求項1から15のいずれか一項に記載の装置。

【請求項17】

前記電極が、前記ガイド部と物理的に接触して配置される、請求項16に記載の装置。

【請求項18】

前記ガイド部および前記クラッド部がイオン導電体である、請求項17に記載の装置。

10

【請求項19】

前記ガイド部がイオン導電体であり、前記クラッド部がイオン導電体ではない、請求項17に記載の装置。

【請求項20】

前記電極が、前記クラッド部と物理的に接触して配置される、請求項16に記載の装置。

【請求項21】

前記ガイド部および前記クラッド部がイオン導電体である、請求項20に記載の装置。

【請求項22】

前記ガイド部がイオン導電体ではなく、前記クラッド部がイオン導電体である、請求項20に記載の装置。

20

【請求項23】

前記電極が、前記ガイド部の両側にそれぞれ配置される、請求項16に記載の装置。

【請求項24】

前記電極が、前記ガイド部の同じ側にそれぞれ配置される、請求項16に記載の装置。

【請求項25】

前記導波路が光ファイバーである、請求項16から24のいずれか一項に記載の装置。

【請求項26】

前記導波路が平坦な導波路である、請求項16から24のいずれか一項に記載の装置。

【請求項27】

前記ガイド部がプラグ格子を含む、請求項16から26のいずれか一項に記載の装置。

30

【請求項28】

少なくとも一組の電極により、可動イオンを含む光透過性材料からなるイオン導体の屈折率を修正する方法であって、

最初の屈折率を有する前記導体とイオン接触するように前記電極を配置するステップと、

前記最初の屈折率を変化させるように前記電極間に20ボルト未満の電圧を印加するステップと、

屈折率を修正した前記イオン導電体を得るステップと、

40

電圧の印加を停止し、前記修正した屈折率を保持するステップとを含むことを特徴とする、方法。

【請求項29】

前記電圧が最大でも5ボルトである、請求項28に記載の方法。

【請求項30】

前記電圧を10から100ミリ秒間、印加する、請求項23または24に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ユーザの要求に応じて屈折率を修正可能な媒質を介して光を伝送するための

50

光学装置に関する。本発明は、また、この光学装置を用いた機器に関する。本発明は、さらに、このような装置の屈折率を変化させることができると方法に及ぶ。

【背景技術】

【0002】

導波路とも呼ばれる光伝送用の光学装置は、コアのガイド部と、コアに光を閉じ込めるためのクラッド部とを含む。これは、コアが円形（光ファイバー）または矩形であって、屈折率の低い光学クラッドに囲まれる導波路とすることができます。また、ガイド層とクラッドとを含み、支持体の役割をする基板に堆積された、平坦な導波路とすることができます。ずっと以前から、シリカガラスを主成分とする導波路が存在している。その後、有機ポリマーを主成分とする導波路が開発された。

10

【0003】

導波路の屈折率を修正可能であれば、光学部品の用途が多くなる。かくして、選択的な波長透過フィルタは、通信システムの主要部品である。このフィルタは、一定の波長を反射し、他の波長を透過することによって、スペクトルを分離可能である。フィルタの機能は、特に、ブレッジ格子（Bragg grating）といわれる回折格子により確保される。ブレッジ格子は、屈折率の修正をもたらす周期構造を備えた選択的な反射装置である。ブレッジ格子は、その通過帯域、すなわち、ブレッジ格子が通過させる波長範囲を特徴とする。一般に、所定の格子は、「ブレッジ波長」と呼ばれる一定の波長 λ_b で反射が最大になる。この波長は、関係式： $\lambda_b = 2 \cdot n_{eff} \cdot \Lambda$ により定義され、ここで、 Λ は、ブレッジ格子のピッチであり、 n_{eff} は、格子における基本的な入射ガイドモードの平均有効屈折率である。屈折率を修正可能である場合、ブレッジ波長 λ_b もまた修正可能であり、フィルタは同調可能になる。ブレッジ格子は、支持体を物理的に修正する光学的、機械的、あるいは化学的方法により形成できる。少し前から、規則正しく一定距離の間隔をあけたラインに沿ってコアの屈折率を周期的に変化させることにより、導波路の小部分をフィルタに変換可能になっている。

20

【0004】

一般に、簡単な導波路の平均有効屈折率 n_{eff} を変えることによって、システム内で光学波長を調整できる。このようにして、たとえば、システムの特徴周波数を微調整できる。同調可能なレーザ、同調可能なフィルタ、および変調器は、このような屈折率可変導波路を用いる部品の別の例である。

30

【0005】

たとえば、マッハ・ツェンダーまたはマイケルソン型の、2個の導波路を備えた干渉計が挙げられる。この干渉計は、特に同調可能なフィルタかまたは変調器を得るために用いられる。この場合、干渉計の伝達を修正するために2個の導波路の一方で屈折率を変化させる。

40

【0006】

ファブリー・ペローフィルタは、屈折率を変えることにより共振周波数をずらした多重波干渉計であり、同調フィルタを得るために使用可能である。同調レーザは、放射波長を非常に正確に制御するために空洞の光学波長を調整可能な、このタイプのフィルタの他の特定の事例である。そのため、空洞に位相区間を配置する。この位相区間は、屈折率を修正できる導波路である。

【0007】

さらに、「phasar」または「AWG」としばしば呼ばれる導波路ネットワークを備えたマルチプレクサ／デマルチプレクサが挙げられる。導波路の屈折率を修正できることを用いて、部品のスペクトル応答を同調させる。

【0008】

もちろん、干渉測定システムの一部をなさない簡単な導波路の屈折率を修正することもできる。たとえば、分岐点では、導波路どうしで屈折率を修正することが重要な場合がある。たとえばY字形の分岐点では、2個の出力アームの一方の屈折率を変えることにより、入力信号をどちらかの出力に配向する。このようにしてスイッチ（「digital

50

optical switch」)を形成する。あらゆるスイッチ用途に対して、このようなシステムの要求は非常に多い。

【0009】

欧洲特許第0496278号明細書は、可動イオンを含む材料すなわちイオン導電体の屈折率が、印加される電界に応じて可逆式に変化するという原理に基づいた方法により、屈折率を制御する光学装置を記載している。光学装置は、可動イオンを含む高分子量の透明材料からなるイオン導電体と、イオン導電体を介して互いに向かい合い、イオン導電体と接触する少なくとも一組の電極とを含む。電極を介して導電体に電界が印加されると、印加される電界に応じてイオン導電体の少なくとも一つのエリアで屈折率が修正される。電極に印加される電位差の作用で、導電体に含まれるイオンが材料内で移動し、その結果、イオン導電体の屈折率は、電極との一方の界面で高くなり、他方の界面で低くなる。装置は、たとえば20Vの低電圧で動作する。

10

【0010】

記載された電極の容量は、イオンの蓄積が表面でしか行われないので、非常に小さい。このため、電圧がもはや保持されなくなると、自己放電により界面の屈折率変化がたちまちなくなってしまう。しかも、このように得られた屈折率変化は、イオン導体と電極とが接する界面に限られる。このため、可逆的に修正を行うことが難しく、老化現象を招く。さらに、この装置は使いにくい。こうした装置は、電極を比較的高い電圧(20V)に常時保持して所望の屈折率を保つことが必要であり、そのため、電流消費を無視できないという欠点をもつ。

20

【0011】

【特許文献1】欧洲特許第0496278号明細書

【特許文献2】欧洲特許第1081538号明細書

【非特許文献1】B. L. Boothらによる:「Polyguide TM Polymeric Technology For Optical Interconnect Circuits And Components」、SPIE 1997年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、従来技術の不都合を解消し、特に、公知の方法で必要であるよりもずっと低い電圧(<20V)により、材料の体積全体で可逆的な屈折率変化が得られる装置を提案することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の目的は、可動イオンを含む光透過材料からなるイオン導電体と、少なくとも一組の電極とを含み、前記イオン導電体の少なくとも一つのエリアの屈折率が、前記電極間に印加される電圧の作用で変化しうる光学装置であって、前記電極が、イオンを吸収および脱着可能で前記イオン導電体とイオン接触することを特徴とする装置である。

【0014】

電極に印加される電圧は、導電体のイオン濃度を変化させる。この濃度変化は、イオン導電体の内部で拡散によって広がる。濃度変化は、イオンを吸収および脱着する電極の容量と、導電体に存在するイオンの量とに依存する。イオン濃度の変化により、導電体の屈折率が変化する。

40

【0015】

使用される電極は、イオン導電体から抽出されるイオンを吸収および固定する役割を果たす電気化学活性材料を含む。各電極は、この役割を果たすことができる公知の活性材料、特に、活性炭と、導電性ポリマーと、その構造にイオンを挿入可能な挿入材料との中から選択される電気化学活性材料を含む。

【0016】

第一の変形実施形態によれば、電極は、電気化学活性材料として活性炭を含む。好適に

50

は、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超える表面積を有する活性炭を用いる。これらの電極は、また、Helmotzの電気化学二重層の原理によりイオンを保存するので「ブロッキング」電極とも呼ばれる。保存可能なイオン量は、材料の比表面積に比例する。この場合、電極により吸収されるイオン量Qは、関係式 $Q = C \times V$ に従って2個の電極間に印加される電圧Vに比例し、ここで、Cは、イオンを吸収および脱着する電極の容量（単位：ファラード）である。

【0017】

第二の変形実施形態によれば、第一の電極が、電気化学活性材料として、その構造にカチオンを挿入可能な材料を含み、第二の電極が、電気化学活性材料として、その構造にアニオンを挿入可能な挿入材料を含む。好適には、構造にカチオンを挿入可能な材料が、遷移金属酸化物、硫化物、硫酸塩、およびそれらの混合物の中から選択される。また、好適には、構造にアニオンを挿入可能な材料が、黒鉛酸化物、黒鉛、コークス、カーボンブラック、およびガラス状カーボンの中から選択される。本発明で使用可能な遷移金属酸化物としては、酸化バナジウム、リチウムを含む酸化マンガン、酸化ニッケルおよび／または酸化コバルト、およびそれらの混合物が挙げられる。

10

【0018】

第三の変形実施形態によれば、電極が、電気化学活性材料として導電性ポリマーを含む。好適には、導電性ポリマーが、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、およびポリパラフェニレンの中から選択される。これらの材料の大部分は、NまたはPをドープされる。Pをドープした材料はアニオン（マイナスに帯電したイオン）を吸収し、Nをドープした材料は、カチオン（プラスに帯電したイオン）を吸収する。

20

【0019】

もちろん、上記の三つの変形実施形態に対応する電極を互いに組み合わせてもよい。

【0020】

本発明において、電極は、体積電極であり、すなわち、その体積の全体が電気化学反応に含まれる。従って、電極の容量は大きい。このため、電圧がもはや保持されなくなると、メモリ作用が大きく働いて、得られた屈折率変化がほとんど変わらない。しかしながら、選択された正確な値に屈折率を保つには、印加された電位を保持することが好ましい。かくして、 $1\mu\text{A}$ よりもずっと低いために殆どゼロのエネルギー消費に対して、あらゆるドリフトを回避する。

30

【0021】

本発明による装置は、可動イオンを含むイオン導電体を有する。イオン導電体は、少なくとも一つのカチオンと少なくとも一つのアニオンとを含む。カチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、および NH_4^+ の中から選択可能である。アニオンは、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 CF_3CO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BH_4^- 、 SCN^- 、 N_3^- 、 I^- および Br^- の中から選択可能である。

【0022】

好適には、イオン導電体を構成する材料が、解離した塩を含むポリマーと、溶剤に溶かした塩を含むポリマーとの中から選択される。

40

【0023】

解離した塩を含むポリマーとは、イオン化可能な塩を錯形成させるポリマーである。この場合、ポリマーは、その解離およびイオンの溶媒和に作用するので、塩に対してアクティブな役割を果たす。溶剤を含まないので、これをドライポリマーと名づけている。解離した塩を含むポリマーとして、ポリエーテルまたはポリオキシエチレンを選択できる。

【0024】

溶剤に溶かした塩を含むポリマーとは、解離した塩を含む溶剤により膨張されるポリマーである。そのとき、ポリマーは、いわばゲル化または可塑化され、液状の塩の溶液はしばしば可塑剤と呼ばれる。この場合、ポリマーは、その解離およびイオンの溶媒和にあまり作用しないので、塩に対してパッシブな役割を果たす。溶剤に溶かした塩を含むポリマ

50

一として、熱可塑性ポリマー、フッ素を含むホモポリマー、フッ素を含むコポリマーを選択できる。溶剤に溶かした塩を含むポリマーが熱可塑性ポリマーである場合、好適には、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、およびそれらのコポリマーの中から選択される。

【0025】

本発明で使用可能な塩としては、これらで全てというわけではないが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩、およびこれらの塩の混合物の中から選択できる。リチウム塩として、好適には、過塩素酸リチウム LiClO₄、ヘキサフルオロヒ酸リチウム LiAsF₆、ヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF₆、テトラフルオロホウ酸リチウム LiBF₄、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム LiCF₃SO₃、トリフルオロメタンスルホンイミドリチウム LiN(CF₃SO₂)₂(LiTFSI)、トリフルオロメタンスルホンメチドリチウム LiC(CF₃SO₂)₃(LiTFSM)、またはビス(ペルフルオロエチルスルホンイミド)リチウム LiN(C₂F₅SO₂)₂(BETI)を選択する。アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウム塩化物を使用できる。

10

【0026】

上記の可動イオンを含むポリマーを主成分とするイオン導電体は、導波路に含まれる。この導波路は、クラッド部に囲まれたガイド部を含む。イオン導電体のガイド部の屈折率修正を望む場合で、電極がガイド部と直接接触しないでクラッド部の材料の層により分離されている場合、この材料は、電極とガイド部とのイオン接触を継続して行うために同様にイオン導電体でなければならない。

20

【0027】

本発明の第一の実施形態によれば、電極が、ガイド部と物理的に接触している。

【0028】

変形実施形態によれば、ガイド部およびクラッド部がイオン導電体である。この場合、屈折率変化が、ガイド部にもクラッド部にも影響する。

【0029】

別の変形実施形態によれば、ガイド部がイオン導電体であり、クラッド部がイオン導電体ではない。この場合、屈折率変化は、ガイド部だけに影響する。

30

【0030】

第二の実施形態によれば、電極は、クラッド部と物理的に接触して配置されるが、ガイド部とは接触しない。

【0031】

変形実施形態によれば、ガイド部およびクラッド部がイオン導電体である。その場合、電極は、クラッド部を介してガイド部とイオン接触する。電極間に電圧を印加する場合、塩の濃度変化は、拡散により、クラッド部およびガイド部の体積全体に広がる。光ファイバーまたは導波路の寸法が非常に小さいことを考慮すると、この拡散はほぼ瞬時に実施される。

【0032】

別の変形実施形態によれば、ガイド部がイオン導電体ではなく、クラッド部がイオン導電体である。その場合、電極はクラッド部とのみイオン接触する。この場合、塩の濃度の変化、従って屈折率変化は、クラッド部にのみ発生し、その結果、導波路の平均有効屈折率 n_{eff} が変わる。

40

【0033】

第三の実施形態によれば、電極が、ガイド部の両側にそれぞれ配置される。

【0034】

第四の実施形態によれば、電極が、前記ガイド部の同じ側にそれぞれ配置される。電極間に電圧を印加すると、塩の濃度変化は、電極の相対的な位置とは無関係に、拡散によってクラッド部とガイド部との体積全体に広がる。

【0035】

50

第一の実施形態によれば、導波路は、ガイド部を構成するコアとクラッド部を構成する光学クラッドとを含む光ファイバーである。このファイバーは、また、「プラスチック光ファイバー（P O F）」とも呼ばれる。

【0036】

第二の実施形態によれば、導波路は、基板に堆積される平坦な導波路であり、クラッド部を構成するクラッドで囲まれた、ガイド部を構成するガイド層を含む。さらに、上層部で導波路を囲むこともできる。

【0037】

もちろん、本発明が適用される光ファイバーおよび導波路は、あらゆる公知の方法を用いて製造可能である。

10

【0038】

本発明の特定の実施形態によれば、ガイド部がプラッギング格子を含む。

【0039】

本発明の最も特徴的な長所は、先行技術とは違って、電圧の印加が停止される場合でも比較的長い時間にわたって屈折率が修正され続けることがある。新たに屈折率を変化させるには、異なる電圧を印加すればよい。このようにして、ユーザは、常時、屈折率の値をその要求に適合させることができる。さらに、屈折率変化は、イオン導電体の体積全体に適用される。また、可逆性が優れており、活性材料として活性炭を有するプロッキング電極で、1000万回のサイクルが実施された。

【0040】

20

本発明は、特に、「シングルモード」タイプの導波路と使用するように構成される。

【0041】

本発明は、また、少なくとも一組の電極により、可動イオンを含む光透過性材料からなるイオン導体の屈折率を修正する方法を目的とし、最初の屈折率を有する導体とイオン接觸するように電極を配置するステップと、最初の屈折率を変化させるように前記電極間に20ボルト未満の電圧を印加するステップと、屈折率を修正した前記イオン導電体を得るステップと、電圧印加を停止し、前記修正屈折率を保持するステップとを含むことを特徴とする。

【0042】

本発明による方法は、短時間に要する電圧印加が、公知の方法（20ボルト）よりも低い（<20ボルト）という長所がある。印加電圧は、好適には、最大でも5ボルトである（≤5ボルト）。それ以上になると、装置の老化を早める不可逆反応が発生する可能性がある。非常に長時間にわたって電圧を印加する必要はない。電圧は、10から100ミリ秒間、印加可能である。

30

【0043】

本発明の他の特徴および長所は、もちろん限定的ではなく例として挙げられ、添付図面に示された、以下の実施例から明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

図1は、光学クラッド13で囲まれたコア12を備える光ファイバー11を含む、本発明による装置10を示している。屈折率 $n_{1,2}$ のコア12は、80重量%のO'、O'一ビス(2-アミノプロピル)ポリエチレングリコール1900(HUNTSMAN社により「J E F F A M I N E」という商標で販売されている)と、20重量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル(ALDRICH社により供給されている)とからなる混合物を含む材料から構成され、この混合物に、濃度1Mのヨウ化ナトリウムからなる塩と、濃度0.1Mの過塩素酸リチウムLiClO₄である網状化(reticulation)触媒とを添加する。

40

【0045】

屈折率 $n_{1,2}$ よりも低い屈折率 $n_{1,3}$ を有するクラッド13は、コアと同じ材料から構成され、フッ素を含む添加剤を加えて屈折率を小さくしている。装置10は、さらに、光

50

ファイバー 1 1 の両側に配置される第一の電極 1 4 と第二の電極 1 5 を含む。電極 1 4 、 1 5 は、それ自体がイオン導電体であるクラッド 1 3 を介して、コア 1 2 とイオン接触する。2 個の電極 1 4 、 1 5 は、同じであり、50 重量 % の NORIT 社製の活性炭 BR X と、コア 1 2 を構成する 50 重量 % の材料とを含む混合物から構成される。

【0046】

図 2 に示した本発明による装置 2 0 は、屈折率 $n_{2,1}$ のガイド層 2 1 を備えた平坦な導波路を含んでおり、このガイド層は、図 1 のコア 1 2 と同じ材料から構成されるが、屈折率を高めるために硫黄を含む添加剤を添加されている。ガイド層 2 1 は、屈折率 $n_{2,1}$ よりも低い屈折率 $n_{2,2}$ を有するクラッド 2 2 により囲まれており、クラッドは、図 1 のコア 1 2 と同じ材料から構成される。クラッド 2 2 により囲まれるガイド層 2 1 は、好適にはシリコン Si または、インジウムリン InP である基板 2 3 に堆積される。装置 2 0 は、さらに、導波路の両側でガイド層 2 1 と物理的に接触して配置される第一の電極 2 4 と第二の電極 2 5 を含み、すなわち、これらの電極は、このようにして、ガイド層 2 1 とイオン接触する。2 個の電極 2 4 、 2 5 は、同じであり、図 1 の電極 1 4 、 1 5 と同じ材料から構成される。

10

【0047】

2 個の電極 2 4 、 2 5 の間に 2.2 ボルトの電圧を印加し、導波路のガイド層 2 1 の屈折率 $n_{2,1}$ を変化させる。変化 $\Delta n_{2,1} = 5 \cdot 10^{-2}$ が得られる。装置 2 0 の容量は、0.02 ファラードである。屈折率変化 $\Delta n_{2,1}$ を得て、電極 2 4 、 2 5 の間で電圧を保持したい場合、観察される電流は $1 \mu\text{A}$ よりずっと低い。課された電圧を除去すれば、屈折率変化は少なくとも数時間保持される。その後、ごくゆっくりと最初の状態へ復帰する。この場合、クラッド 2 2 がまた、イオン導電体材料から構成される。拡散により、クラッド 2 2 の屈折率 $n_{2,2}$ の変化が同時に発生する。

20

【0048】

図 3 は、屈折率 $n_{3,1}$ のガイド層 3 1 を備えた平坦な導波路を含む、本発明による別の装置 3 0 を示しており、このガイド層は、図 1 の光学クラッド 1 3 と同じ材料から構成された、屈折率 $n_{3,1}$ よりも低い屈折率 $n_{3,2}$ を有するクラッド 3 2 により囲まれている。図 1 のコア 1 2 と同じ材料から構成されるが NaI (ヨウ化ナトリウム) を含まないガイド層は、イオン導電体ではない。ガイド層は、また、シリカから構成してもよい。導波路は、図 2 と同じ基板 3 3 に堆積される。装置 3 0 は、さらに、ガイド部 3 1 の両側に、しかしガイド部 3 1 と物理的に接触せずにクラッド 3 2 に配置される、第一の電極 3 4 および第二の電極 3 5 を含む。クラッド 3 2 を構成する材料は、イオン導電体であるので、電極 3 4 、 3 5 は、クラッド 3 2 を介してガイド層 3 1 とイオン接触する。2 個の電極 3 4 、 3 5 は、同じであり、図 1 の電極 1 4 、 1 5 と同じ材料から構成される。

30

【0049】

上記の例と同様に、2 個の電極 3 4 、 3 5 の間に 2.2 ボルトの電圧を印加して、導波路のガイド層 3 2 の屈折率 $n_{3,2}$ を変化させる。変化 $\Delta n_{3,2} = 5 \cdot 10^{-2}$ が得られる。装置 3 0 の容量は、0.02 ファラードである。いったん屈折率変化 $\Delta n_{3,2}$ を得てから電極 3 4 、 3 5 の間で電圧を保持したい場合、観察される電流は $1 \mu\text{A}$ よりずっと低い。課された電圧を除去すれば、屈折率変化は少なくとも数時間保持される。その後、ごくゆっくりと最初の状態へ復帰する。この場合、ガイド層 3 1 を構成する材料が塩 (NaI) を含まないのでイオン導電体ではない。従って、ガイド層 3 1 の屈折率 $n_{3,1}$ が変化しない。構成材料がイオン導電体ではないこのようなガイド層の使用は、他の考慮をせずに、使用材料の光学特性を最適化できるという長所がある。

40

【0050】

図 4 の装置 4 0 では、図 1 のコア 1 2 と同じ材料からなる、屈折率 $n_{4,1}$ のガイド層 4 1 を含む平坦な導波路を示した。ガイド層 4 1 は、図 1 の光学クラッド 1 3 と同じ材料から構成された、屈折率 $n_{4,1}$ よりも低い屈折率 $n_{4,2}$ を有するクラッド 4 2 により囲まれている。導波路は、図 2 と同じ基板 4 3 に堆積される。装置 4 0 は、さらに、ガイド層 4 1 の同じ側で物理的に接触して配置される第一の電極 4 4 と第二の電極 4 5 を含む。か

50

くして、これらの電極は、ガイド層 4 1 とイオン接触する。電極 4 4 は、50重量%のポリチオフェンと、50重量%の図1のコア12の構成材料とを含む混合物から構成される。電極45は、50重量%のポリピロールと、50重量%の図1のコア12の構成材料とを含む混合物から構成される。

【0051】

図5の装置50では、屈折率 $n_{5,1}$ のガイド層51を含む、図4と同じ平坦な導波路を示した。このガイド層は、屈折率 $n_{5,1}$ よりも低い屈折率 $n_{5,2}$ を有するクラッド52により囲まれている。導波路は、図2と同じ基板53に堆積される。装置50は、さらに、ガイド層51の同じ側でクラッド52の導電性イオン材料を介してガイド層とイオン接触しながらクラッド52に配置される、第一の電極54および第二の電極55を含む。電極54、55は同じであり、図4と同じ材料から構成される。

10

【0052】

図6に示した本発明による装置60は、屈折率 $n_{6,1}$ のガイド層61を備えた平坦な導波路を含んでおり、このガイド層は、図1のコア12と同じ材料から構成され、屈折率を高めるために硫黄を含む添加剤を添加されている。ガイド層61は、屈折率 $n_{3,1}$ よりも低い屈折率 $n_{3,3}$ を有するクラッド62により囲まれており、クラッドは、図1のコア12と同じ材料から構成される。導波路は、図2と同じ基板63に堆積される。装置60は、さらに、ガイド層61に対して同じ側で、それ自体がイオン導電体であるクラッド62を介してガイド層とイオン接触してクラッド62に配置される、第一の電極64および第二の電極65を含む。電極64は、50重量%のポリチオフェンと、50重量%の図1のコア12の構成材料とを含む混合物から構成される。電極65は、50重量%のポリピロールと、50重量%の図1のコア12の構成材料とを含む混合物から構成される。

20

【0053】

図7では、本発明による装置70を示した。導波路は、屈折率 $n_{7,2}$ を有するガイド層72を含み、屈折率 $n_{7,2}$ をよりも低い屈折率 $n_{7,3}$ を有する光学クラッド73により囲まれている。シリカから構成されるガイド層72は、イオン導電体ではない。光学クラッド73は、図1の光学クラッド13と同じ材料から構成される。装置70は、さらに、ガイド層71の両側で光学クラッド73に配置される第一の電極74および第二の電極75を含む。かくして、電極74、75は、それ自体がイオン導電体であるクラッド73とイオン接触する。電極74、75は同じであり、図1の電極14、15と同じ材料から構成される。

30

【0054】

ファイバー71のガイド層72の一部は、アジャスタブルフィルタとして用いられる。ここに形成されるプラグ格子76は、波の伝播軸に沿った空間周期 Λ （格子のピッチ）で平均値 $n_{7,2}$ を中心とする層72の屈折率の周期的な振幅変化 $\Delta n_{7,2}$ からなる。プラグ格子はまた、平均値 $n_{7,3}$ を中心とするクラッド73の屈折率変化 $\Delta n_{7,3}$ からも得られる。電極74、75の間にたとえば3ボルトの電圧Uを印加する場合、この電圧によりもたらされる導波路の平均有効屈折率 n_{eff} の変化は、式 $\lambda_b = 2 \cdot n_{eff} \cdot \Lambda$ を介してフィルタの中央波長 λ_b の変化を発生する。

【0055】

40

平均有効屈折率 n_{eff} は、屈折率 $n_{7,2}$ および $n_{7,3}$ の関数であるフィルタの特徴値を示す。このため、屈折率 $n_{7,2}$ または $n_{7,3}$ 、あるいはその両方を同時に変化させることによって、平均有効屈折率 n_{eff} の変化が得られる。この屈折率 n_{eff} の変化的向きは、イオン導電体を構成する塩およびポリマーの個々の屈折率に依存する。すなわち、塩の屈折率がポリマーの屈折率より大きければ塩の出力がコアの屈折率を低下させ、またその逆に行われる。

【0056】

もちろん、プラグ格子を含む導波路は、光学ファイバーと共にだけではなく、他のあらゆるタイプの導波路を用いて、特に集積光学の平坦な導波路を用いて得られる。

【0057】

50

本発明の場合、基板の物理的な変化をもたらす光学的、機械的、または化学的な既知の方法により、シリカからなるガイド部にプラッグ格子をおくことができる。特に照射作用により、ポリマーへのプラッグ格子の書き込みを実施可能である。そのためには、ポリマーが感光性でありさえすればよい。ホログラフィック方法の使用もまた言及されている（B. L. Boothらによる：「Polyguide (商標) Polymeric Technology For Optical Interconnect Circuits And Components」、SPIE 1997年。）

プラッグ格子は、特に、WDM (波長分割多重化) 用途の装置で用いられている。

【0058】

図8では、本発明による装置80を示した。導波路は、屈折率 $n_{7,2}$ を有するガイド層82を含み、このガイド層が、屈折率 $n_{7,2}$ よりも低い屈折率 $n_{7,3}$ を有する光学クラッド83により囲まれている。ガイド層82は、図1のコア12と同じ材料で構成されている。光学クラッド83は、図1の光学クラッド13と同じ材料で構成されている。装置80は、さらに、ガイド層82の同じ側でガイド層82と接触して配置される第一の電極84および第二の電極85を含む。かくして、これらの電極は、ガイド層82とイオン接触する。電極84、85は同じであり、図1の電極14、15と同じ材料で構成されている。

10

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】イオン導電体が光ファイバーである、本発明による第一の実施形態の縦断面図である。

20

【図2】イオン導電体が平坦な導波路である、本発明による第二の実施形態の横断面図である。

【図3】電極の配置が異なる、第二の実施形態の変形実施形態を示す図である。

【図4】イオン導電体が平坦な導波路である、本発明による第三の実施形態の横断面図である。

【図5】電極の配置が異なる、第三の実施形態の変形実施形態を示す図である。

【図6】イオン導電体が平坦な導波路である、本発明による第四の実施形態の横断面図である。

【図7】イオン導電体がプラッグ格子を含む導波路である、本発明による第五の実施形態の縦断面図である。

30

【図8】電極の配置が異なる第五の実施形態の変形実施形態を示す、図7と同様の図である。

【符号の説明】

【0060】

10、20、30、40、50、60、70、80 装置

11 ファイバー

12 コア

13、22、32、42、52、62、73、83 クラッド

14、24、34、44、54、64、74、84 第一の電極

40

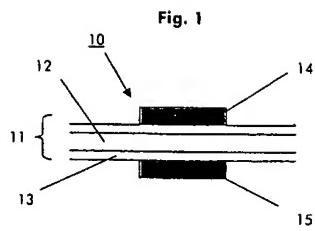
15、25、35、45、55、65、75、85 第二の電極

21、31、41、51、61、72、82 ガイド層

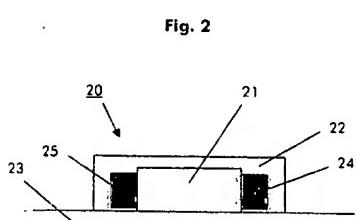
23、33、43、53 基板

76 プラッグ格子

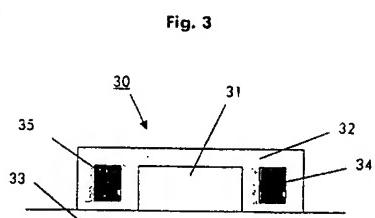
【図 1】



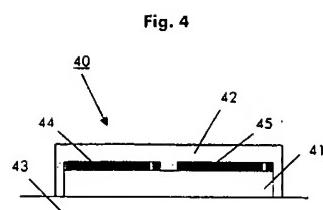
【図 2】



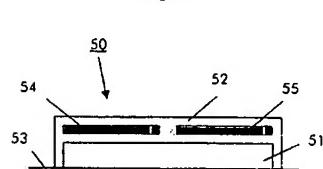
【図 3】



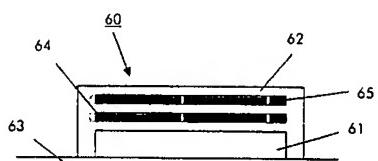
【図 4】



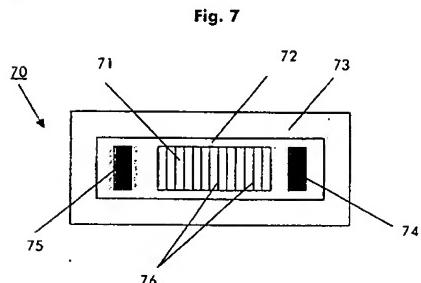
【図 5】



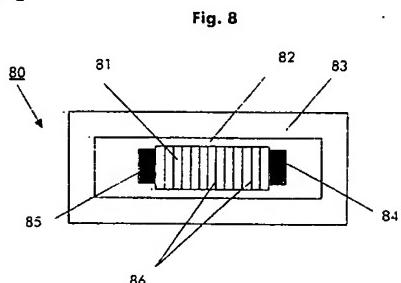
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 グザビエ・アンドリュー

フランス国、91220・ブルティニー・シユール・オルジュ、リュ・デ・ノワイエ、13

(72)発明者 アラン・パストウレ

フランス国、91940・レ・ユリ、リュ・ドゥ・クールデュマンシユ、36

(72)発明者 ジョエル・ジヤケ

フランス国、91470・リムール、リュ・ドゥ・ウルポワ・33

(72)発明者 シルビイ・バリュソー

フランス国、91220・ル・プレシ・パツ、アレ・ポール・フォレ・3

Fターム(参考) 2H047 KA04 LA01 LA19 NA00 QA05 RA08

2H050 AB42Z AC03 AC82 AC84 AD00

2H079 AA05 AA12 BA01 BA04 CA07 DA07 EA09 HA12

【外國語明細書】

Specification

Title of Invention

AN OPTICAL DEVICE OF VARIABLE REFRACTIVE INDEX

The present invention relates to an optical device for transmitting light through a medium of refractive index that can be modified depending on user requirements. The invention also relates to apparatus using the optical device. The invention also extends to a method enabling the refractive index of such a device to be varied.

An optical device for transmitting light, also known as a waveguide, comprises a light-guiding portion or "core" and a cladding portion for confining light in the core. The device may comprise a waveguide having a core that is circular (optical fibers) or rectangular, and surrounded in cladding of lower refractive index. The device may also be a plane waveguide, likewise comprising a guiding layer and cladding, and deposited on a substrate acting as a support. Waveguides based on silica glasses have been in existence for a long time. Waveguides based on organic polymers constitute a more recent development.

The ability to modify the refractive index of a waveguide finds numerous applications in optical components. Thus, wavelength-selective filters are essential components for communications systems. Filters enable spectral separation to be performed by reflecting at certain wavelengths and transmitting at others. The filter function is performed in particular by diffraction gratings known as "Bragg" gratings. A Bragg grating is a wavelength-selective reflector having a periodic structure that establishes index modulation. It is characterized by its passband, i.e. the range of wavelengths that it allows to pass. A given array generally presents a reflection maximum at a certain wavelength λ_b referred to as the "Bragg wavelength". It is defined by the relationship: $\lambda_b = 2 \cdot n_{\text{eff}} \cdot \Lambda$ where Λ is

the pitch of the Bragg grating and where n_{eff} is the mean effective refractive index of the guided fundamental mode incident on the grating. When the index can be modified, the Bragg wavelength λ_b can also be modified, so the filter becomes tunable. Bragg gratings can be made by optical, mechanical, or chemical methods that lead to a physical modification of the support. It has recently become possible to transform a small portion of a waveguide into a filter by inducing periodic variation in the refractive index of the core in the form of lines that are regularly spaced apart at a fixed distance;

In general, changing the mean effective refractive index n_{eff} of a simple waveguide enables an optical wavelength in a system to be adjusted. By way of example, this can be used to achieve fine adjustment of the characteristic frequencies of the system. Tunable lasers, tunable filters, and modulators are other examples of components that make use of such variable-index waveguides.

By way of example, mention can be made of a two waveguide interferometer of the Mach-Zehnder or Michelson type, which is used to obtain, in particular, a tunable filter or a modulator. Under such circumstances, the refractive index in one of the two waveguides is caused to vary so as to modify the transmission of the interferometer.

A Fabry-Perrot filter is a multiple wave interferometer in which a change of index causes resonant frequencies to be shifted and which can be used to obtain a tunable filter. A tunable laser is another particular case of this type of filter where the optical length of the cavity can be adjusted so as to control the emission wavelength very precisely. To do this, a phase section is disposed within the cavity, which phase section is a waveguide of modifiable index.

Mention can also be made of arrayed waveguide multiplexers/demultiplexers sometimes referred to as "phasars" or by the initials "AWG" (arrayed waveguide grating). The ability to modify the refractive index of

waveguides can be used for tuning the spectral response of the components.

Naturally, it is also possible to modify the index of a simple waveguide that does not form part of an interferometer system. For example, in a junction, it can be important to modify the refractive index of one waveguide relative to another. For example, in a Y junction, by changing the index of one of the two outlet arms, it is possible to direct the inlet signal to one outlet or the other. This constitutes a switch known as a digital optical switch. The need for such systems is very important in all switching applications.

European patent EP-0 496 278 describes an optical device whose refractive index is controlled by a method based on the principle that the refractive index of a material containing mobile ions, i.e. an ionic conductor, varies reversibly as a function of the electric field applied thereto. The optical device comprises an ionic conductor made of a transparent material of high molecular weight containing mobile ions, and at least one pair of electrodes facing each other across the ionic conductor and in contact with the ionic conductor. When an electric field is applied to the conductor by means of the electrodes, its refractive index is modified in at least one ionic conductor zone, depending on the applied electric field. Under the effect of the potential difference applies across the electrodes, ions contained in the conductor move through the material so that the refractive index of the ionic conductor increases at one of its interfaces with the electrodes and decreases at its other interface. The device operates at low voltage, e.g. 20 volts (V).

The capacitance of the electrodes described is very small since ions can accumulate only on their surfaces. As a result, as soon as the voltage is no longer maintained, the change in index at the interface disappears quickly by self-discharge. In addition, the

change in refractive index as obtained in that way is restricted to the contact interface between the ionic conductor and the electrodes. As a result the change is difficult to reverse and leads to an aging phenomenon. Finally, that device is not easy to use. It has the drawback of requiring its electrodes to be permanently maintained at a voltage that is relatively high (20 V) in order to conserve the desired refractive index, thereby leading to non-negligible consumption of electricity.

An object of the present invention is to eliminate the drawbacks of the prior art, and in particular to provide a device in which reversible variation of refractive index is obtained throughout the volume of the material while requiring voltages that are smaller (< 20 V) than those previously known.

The present invention provides an optical device comprising an ionic conductor constituted by a material that is transparent to light and contains mobile ions, and at least one pair of electrodes, the refractive index in at least one zone of said ionic conductor being variable under the effect of a voltage applied between said electrodes, the device being characterized in that said electrodes are suitable for absorbing and desorbing ions and are in ionic contact with said ionic conductor.

The voltage applied to the electrodes varies the concentration of ions in the conductor. This variation of concentration propagates by diffusion within the ionic conductor. The variation in concentration depends on the ability of the electrodes to absorb and desorb ions, and on the quantity of ions present in the conductor. Varying the concentration of ions leads to a variation in the refractive index of the conductor.

The electrodes used contain an electrochemically active material whose function is to absorb and retain the ions extracted from the ionic conductor. Each of the electrodes contains an electrochemically active material

which is selected from known active materials suitable for performing this function, and in particular from an active carbon, a conductive polymer, and an insertion material suitable for inserting ions in its structure.

In a first variant, the electrodes contain an active carbon as the electrochemically active material. It is preferable to use an active carbon having a specific surface area greater than 200 square meters per gram (m^2/g). Such electrodes are also known as "blocking" electrodes since they store ions using the principle of the electrochemical Helmholtz double layer. The quantity of ions that can be stored is proportional to the specific surface area of the material. In this case, the quantity Q of ions absorbed by the electrodes is proportional to the voltage applied between the two electrodes in application of the relationship $Q = C \times V$ where C is the ability of the electrodes to absorb and desorb ions, expressed in units of capacitance (i.e. Farads (F)).

In a second variant, a first electrode contains as its electrochemically active material a material suitable for inserting cations in its structure, while the second electrode contains as its electrochemically active material an insertion material suitable for inserting ions in its structure. The material suitable for inserting cations in its structure is preferably selected from an oxide of transition metals, a sulfide, a sulfate, and mixtures thereof. A material suitable for inserting anions in its structure is preferably selected from a graphitic oxide, an oxide, a coke, a carbon black, and a vitreous carbon. Amongst the transition metal oxides that are suitable for use in the present invention, mention can be made of vanadium oxide, lithium-containing oxides of manganese, nickel, and/or cobalt, and mixtures thereof.

In a third variant, the electrodes contain a conductive polymer as the electrochemically active

material. The conductive polymer is preferably selected from a polypyrrole, a polythiophene, a polyaniline, a polyacetylene, and a poly paraphenylene. Most of these materials can be N or P doped. A P-doped material absorbs anions (negatively charged ions) and an N-doped material absorbs cations (positively charged ions).

Naturally, it is possible to combine the electrodes corresponding to the three variants described above with one another.

In the present invention, the electrodes are bulk electrodes, i.e. their entire volume is involved in the electrochemical reaction. They therefore possess high capacitance. As a result, as soon as the voltage is no longer applied, the memory effect is large and the resulting variation in index will hardly change. However, in order to conserve the refractive index precisely at the selected value, it is preferable to maintain the applied potential. Thus, all drift is avoided and electricity consumption is practically zero since well below 1 microamp (μ A).

The device of the present invention comprises an ionic conductor containing mobile ions. The conductor comprises at least one cation and at least one anion. The cation may be selected from Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and NH_4^+ . The anion may be selected from CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$, CF_3CO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , BH_4^- , SCN^- , N_3^- , I^- , and Br^- .

The material constituting the ionic conductor is preferably selected from a polymer containing a dissociated salt and a polymer containing a salt dissolved in a solvent.

The term "polymer containing a dissociated salt" is used to mean a polymer which complexes an ionizable salt. Under such circumstances, the polymer plays an active role relative to the salt since it contributes to its dissociation and to solvation of the ions. Such polymers are also referred to as "dry" polymers since they do not

contain any solvent. As a polymer containing a dissociated salt, it is possible to select a polyether or a polyoxyethylene.

The term "polymer containing a salt dissolved in a solvent" is used to mean a polymer swollen by a solvent which contains a dissociated salt. The polymer is then said to be gelled or plasticized, and the liquid salt solution is often also referred to as a "plasticizer". Under such circumstances, the polymer plays a passive role relative to the salt since it contributes to a negligible extent to dissociation thereof and to solvation of the ions. As the polymer containing a salt dissolved in a solvent, it is possible to select: a thermoplastic polymer, a fluorine-containing homopolymer, or a fluorine-containing copolymer. When the polymer containing a salt dissolved in a solvent is a thermoplastic polymer, it is preferably selected from a polyacrylonitrile, a polymethyl methacrylate, a polyvinylchloride, and copolymers thereof.

Amongst the salts usable in the present invention, it is possible in non-exhaustive manner to select from: a lithium salt, a sodium salt, a potassium salt, a calcium salt, an ammonium salt, and a mixture of such salts. As lithium salt, it is preferable to select lithium perchlorate LiClO_4 , lithium hexafluoroarsenate LiAsF_6 , lithium hexafluorophosphate LiPF_6 , lithium tetrafluoroborate LiBF_4 , lithium trifluoromethanesulfonate LiCF_3SO_3 , lithium trifluoromethanesulfonimide $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), lithium trifluoromethanesulfonemethide $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), or lithium bis(perfluoroethylsulfonimide) $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (BETI). As an ammonium salt, it is possible to use tetralkylammonium chloride.

The polymer-based ionic conductor containing mobile ions as described above is included in a waveguide. The waveguide has a guiding portion

surrounded by a cladding portion. When it is desired to modify the refractive index of the ionically-conductive cladding portion and when the electrodes are not in direct contact with the guiding portion but are spaced apart therefrom by a layer of the material of the cladding portion, said material must be ionically conductive in order to ensure continuity of ionic contact between the electrodes and the guiding portion.

In a first embodiment of the invention, the electrodes are in physical contact with the guiding portion.

In a variant, the guiding portion and the cladding portion are ionic conductors. In which case, index variation takes place both in the guiding portion and in the cladding portion.

In another variant, the guiding portion is ionically conductive and the cladding portion is not an ionic conductor. In which case, index variation occurs only in the guiding portion.

In a second embodiment, the electrodes are disposed in physical contact with the cladding portion, but they are not in contact with the guiding portion.

In a variant, the guiding portion and the cladding portion are ionically conductive. The electrodes are then in ionic contact with the guiding portion via the cladding portion. While a voltage is applied between the electrodes, variation in salt concentration propagates by diffusion throughout the volume of the cladding portion and the guiding portion. Given the very small dimensions of an optical fiber or a waveguide, such diffusion occurs almost instantaneously.

In another variant, the guiding portion is not ionically conductive and the cladding portion is ionically conductive. The electrodes are then in

ionic contact only with the cladding portion. In which case, the variation in salt concentration and thus the variation in refractive index occurs only in the cladding portion which results in a change in the mean effective refractive index n_{eff} of the waveguide.

In a third embodiment, the electrodes are disposed respectively on opposite sides of the guiding portion.

In a fourth embodiment, the electrodes are respectively disposed on the same side of the guiding portion. When a voltage is applied between the electrodes, the variation in salt concentration propagates by diffusion throughout the volume of the cladding portion and of the guiding portion regardless of the relative disposition of the electrodes.

In a first implementation, the waveguide is an optical fiber comprising a core constituting the guiding portion and cladding constituting the cladding portion. Such a fiber is also known as plastic optical fiber (POF).

In a second implementation, the waveguide is a plane waveguide deposited on a substrate, comprising a guiding layer constituting the guiding portion and surrounded by cladding constituting the cladding portion. The waveguide may also be surrounded by a superstrate.

Naturally, the optical fibers and the waveguides to which the invention applies may be fabricated using any conventional method.

In a particular embodiment of the present invention, the guiding portion contains a Bragg grating.

The most remarkable advantage of the present invention lies in the fact that the change of index persists for a relatively long period of time even

after the voltage has ceased to be applied, unlike the prior art.....It suffices to apply a different voltage in order to cause the index to change again. The user can thus tune the value of the index to requirements on a permanent basis. In addition, index variation applies to the entire volume of the ionic conductor. Reversibility is excellent: 10 million cycles have been performed with blocking electrodes having active carbon as the active material.

The invention is more particularly intended for use with "monomode" type waveguides.

The present invention also provides a method of modifying the refractive index of an ionic conductor by means of at least one pair of electrodes, the conductor being constituted by a material that is transparent to light and that contains mobile ions, the method being characterized in that it comprises the following steps:

- placing said electrodes in ionic contact with said conductor having an initial refractive index;
- applying a voltage of less than 20 V between said electrodes so as to cause a variation in said initial index;
- obtaining said ionic conductor with a modified refractive index; and
- removing the applied voltage, with said modified refractive index being maintained.

The method of the invention has the advantage of applying voltages (< 20 V) smaller than required by prior art methods (20 V), and for a short duration. The applied voltage is preferably not more than 5 V (\leq 5 V). At higher voltages, irreversible reactions might occur which would cause the device to age prematurely. There is no need to apply voltage for a very long duration. Voltage can

be applied for a duration lying in the range 10 milliseconds (ms) to 100 ms.

Other characteristics and advantages of the present invention appear from the following embodiments, which are naturally given by way of non-limiting illustration, and from the accompanying drawings.

Figure 1 shows a device 10 of the invention comprising an optical fiber 11 presenting a core 12 surrounded by cladding 13. The core 12 of refractive index n_{12} is constituted by a material comprising a mixture made up of 80% by weight of O', O'-bis (2-aminopropyl) polyethylene glycol 1900

(sold under the trademark "Jeffamine" by the supplier Huntsman) and 20% by weight of ethylene glycol diglycidyl ether (from the supplier Aldrich), in which a salt has been added constituted by sodium iodide NaI at molar (1M) concentration, together with a cross-linking catalyst constituted by lithium perchlorate LiClO₄ at a concentration of 0.1 M.

The cladding 13 having a refractive index n_{13} , greater than n_{12} is constituted by a material analogous to that of the core but in which a fluorine-containing additive has been added in order to decrease its refractive index. The device 10 also comprises a first electrode 14 and a second electrode 15 disposed on either side of the optical fiber 11. The electrodes 14 and 15 are in ionic contact with the core 12 via the cladding 13 which is itself an ionic conductor. The two electrodes 14 and 15 are identical, each being constituted by a mixture comprising 50% by weight active carbon BRX manufactured by the supplier Norit and 50% by weight of the material constituting the core 12.

The device 20 of the invention shown in Figure 2 comprises a plane waveguide comprising a guiding layer 21 having a refractive index n_{21} , constituted by material analogous to that of the core 12 of Figure 1, but in which a sulfur-containing additive has been added in order to increase its refractive index. The guiding layer 21 is surrounded by cladding 22 having a refractive index n_{22} less than n_{21} , constituted by material analogous to that of the core 12 of Figure 1. The guiding layer 21 surrounded by the cladding 22 is deposited on a substrate 23 which is preferably made of silicon Si or of indium phosphide InP. The device 20 also comprises a first electrode 24 and a second electrode 25 disposed on either side of the waveguide and in physical contact with the guiding

layer 21: they are thus in ionic contact with the guiding layer 21. Both electrodes 24 and 25 are identical and made of a material analogous to that of the electrodes 14 and 15 of Figure 1.

A voltage of 2.2 V is applied between the electrodes 24 and 25 in order to cause the index n_{21} of the guiding layer 21 of the waveguide to vary. A variation Δn_{21} is obtained of 5×10^{-2} . The capacitance of the device 20 is 0.02 F. Once the index variation Δn_{21} has been obtained, if it is desired to maintain the voltage between the electrodes 24 and 25, then the current that is observed to flow is much less than 1 μ A. If the applied voltage is removed, then the index variation persists for several hours at least. Subsequently, return to the initial state takes place very slowly. In the present case, the cladding 22 is also constituted by ionically conductive material. By diffusion, variation also occurs simultaneously in the refractive index n_{22} of the cladding 22.

Figure 3 shows another device 30 of the invention comprising a plane waveguide comprising a guiding layer 31 with a refractive index n_{31} surrounded by cladding 32 having a refractive index n_{32} less than n_{31} and constituted by a material analogous to that of the optical cladding 13 of Figure 1. The guiding layer constituted by a material analogous to that of the core 12 of Figure 1 but not containing the salt NaI (sodium iodide) is not ionically conductive. The guiding layer could equally well be constituted by silica. The waveguide is deposited on a substrate 33 analogous to that of Figure 2. The device 30 also has a first electrode 34 and a second electrode 35 disposed in the cladding 32 on either side of the guiding portion 31, but not in physical contact with the guiding portion 31. The material constituting

the cladding 32 is ionically conductive so the electrodes 34 and 35 are thus in ionic contact with the guiding layer 31 via the cladding 32. The two electrodes 34 and 35 are identical and they are made of a material analogous to that of the electrodes 14 and 15 of Figure 1.

As above, a voltage of 2.2 V is applied between the two electrodes 34 and 35 in order to cause the index n_{32} of the cladding 32 of the waveguide to vary. A variation $\Delta n_{32} = 5 \times 10^{-2}$ is obtained. The capacitance of the device 30 is 0.02 F. Once the variation Δn_{32} has been obtained in the index, if it is desired to maintain the voltage between the electrodes 34 and 35, the current that is observed to flow is much less than 1 μ A. If the applied voltage is removed, the change in index persists for several hours at least. Return to the initial state takes place very slowly. In the present case, the material constituting the guiding layer 31 is not ionically conductive since it does not contain any salt (NaI). There is thus no variation in the refractive index n_{31} of the guiding layer 31. The use of such a guiding layer whose constituent material is not ionically conductive has the advantage of enabling the optical characteristics of the material used to be optimized without taking any other consideration into account.

In the device 40 of Figure 4, there can be seen a plane waveguide comprising a guiding layer 41 having a refractive index n_{41} constituted by material analogous to that of the core 12 of Figure 1. The guiding layer 41 is surrounded by cladding 42 having a refractive index n_{42} less than n_{41} and constituted by a material analogous to that of the cladding 13 of Figure 1. The waveguide is deposited on a substrate 43 analogous to that of Figure 2. The device 40 also comprises a first electrode 44 and a

second electrode 45 that are disposed on the same side of and in physical contact with the guiding layer 41: they are thus in ionic contact with the guiding layer 41. The electrode 44 is constituted by a mixture comprising 50% by weight polythiophene and 50% by weight of the material constituting the core 12 of Figure 1. The electrode 45 is constituted by a mixture comprising 50% by weight polypyrrole and 50% by weight of the material constituting the core 12 of Figure 1.

In the device 50 of Figure 5, there can be seen a plane waveguide analogous to that of Figure 4, comprising a guiding layer 51 having a refractive index n_{51} surrounded by cladding 52 having a refractive index n_{52} less than n_{51} . The waveguide is deposited on a substrate 53 analogous to that of Figure 2. The device 50 also comprises a first electrode 54 and a second electrode 55 disposed in the cladding 52 on the same side of the guiding layer 51 and in ionic contact therewith via the ionically conductive material of the cladding 52. The electrodes 54 and 55 are identical and are made of a material analogous to the materials of Figure 4.

Figure 6 shows another device 60 of the invention comprising a plane waveguide comprising a guiding layer 61 having a refractive index n_{61} , constituted by a material analogous to that of the core 12 in Figure 1, in which a sulfur-containing additive has been added in order to increase its refractive index. The guiding layer 61 is surrounded by cladding 62 of refractive index n_{62} less than n_{61} , constituted by a material analogous to that of the core 12 in Figure 1. The waveguide is deposited on a substrate 63 analogous to that of Figure 2. The device 60 also comprises a first electrode 64 and a second electrode 65 disposed in

the cladding 62 on the same side of the guiding layer 61 and in ionic contact therewith via the cladding 62, which is itself ionically conductive. The electrode 64 is constituted by a mixture comprising 50% by weight polythiophene and 50% by weight of the material constituting the core 12 of Figure 1. The electrode 65 is constituted by a mixture comprising 50% by weight polypyrrole and 50% by weight of the material constituting the core 12 of Figure 1.

Figure 7 shows a device 70 of the invention. A waveguide comprises a guiding layer 72 having a refractive index n_{72} and is surrounded by cladding 73 having a refractive index n_{73} less than n_{72} . The guiding layer 72 is constituted by silica and it is not ionically conductive. The cladding 73 is constituted by a material analogous to that of the cladding 13 in Figure 1. The device 70 further comprises a first electrode 74 and a second electrode 75 disposed in the cladding 73 on either side of the guiding layer 71. The electrodes 74 and 75 are thus in ionic contact with the cladding 73 which is itself an ionic conductor. The electrodes 74 and 75 are identical and are constituted by a material analogous to the material of the electrodes 14 and 15 of Figure 1.

A portion of the guiding layer 72 of the fiber 71 is used as an adjustable filter. A Bragg grating 76 has been formed therein which is constituted by periodic variation in the amplitude Δn_{72} of the refractive index of the layer 72 about its mean value n_{72} with a spatial period Λ (grating pitch) along the propagation axis of the wave. The Bragg grating may also be obtained by variation in the index Δn_{73} of the cladding 73 about its mean value n_{73} . If a voltage U , e.g. 3 V, is applied between the electrodes 74 and 75, the variation in the mean

effective index of the waveguide n_{eff} induced by said voltage gives rise to variation in the center wavelength λ_b of the filter by virtue of the relationship: $\lambda_b = 2 \cdot n_{eff} \cdot \Lambda$.

The mean effective refractive index n_{eff} represents a characteristic magnitude of the filter which is a function of n_{72} and n_{73} . That is why it is possible to obtain variation of n_{eff} by varying either n_{72} or n_{73} or indeed both of them. The direction in which the index n_{eff} varies depends on the respective indices of the salt and of the polymer constituting the ionic conductor: if the salt has an index greater than that of the polymer, the extraction of salt will lower the index of the core, and vice versa.

Naturally, a waveguide containing a Bragg grating can be made not only using an optical fiber, but also using any type of waveguide, and in particular plane waveguides of the kind used in integrated optics.

In the present case, the Bragg grating may be made in the silica guiding portion by a known optical, mechanical, or chemical method leading to physical modification of the support. It is possible to inscribe a Bragg grating in a polymer, in particular under the effect of irradiation. This can be done providing the polymer is photosensitive. The use of a holographic method has also been mentioned (B.L. Booth et al.: "Polyguide™ polymeric technology for optical interconnect circuits and components", SPIE 1997).

Bragg gratings are in particularly widespread use in devices for wavelength-division multiplexing (WDM) applications.

Figure 8 shows a device 80 of the invention. A waveguide comprises a guiding layer 82 having a refractive index n_{72} and surrounded by cladding 83

having a refractive index n_{73} less than n_{72} . The guiding layer 82 is constituted by a material analogous to that of the core 12 of Figure 1. The cladding 83 is constituted by a material analogous to that of the cladding 13 of Figure 1. The device 80 also comprises a first electrode 84 and a second electrode 85 both disposed on the same side of and in physical contact with the guiding layer 82: they are thus in ionic contact with the guiding layer 82. The electrodes 84 and 85 are identical and they are made of a material analogous to the material of the electrodes 14 and 15 of Figure 1.

Brief Description of Drawings

Figure 1 is a longitudinal section through a first embodiment of the invention in which the ionic conductor is an optical fiber.

Figure 2 is a cross-section through a second embodiment of the invention in which the ionic conductor is a plane waveguide.

Figure 3 shows a variant of the second embodiment in which the disposition of the electrodes is different.

Figure 4 is a cross-section view of a third embodiment of the invention in which the ionic conductor is a plane waveguide.

Figure 5 shows a variant of the third embodiment in which the disposition of the electrodes is different.

Figure 6 is a cross-section view of a fourth embodiment of the invention in which the ionic conductor is a plane waveguide.

Figure 7 is a longitudinal section view of a fifth embodiment of the invention in which the ionic conductor is a waveguide containing a Bragg grating.

Figure 8 is a view analogous to Figure 7 showing a variant of the fifth embodiment in which the disposition of the electrodes is different.

Claims

1. An optical device comprising an ionic conductor constituted by a material that is transparent to light and contains mobile ions, and at least one pair of electrodes, the refractive index in at least one zone of said ionic conductor being variable under the effect of a voltage applied between said electrodes, the device being characterized in that said electrodes are suitable for absorbing and desorbing ions and are in ionic contact with said ionic conductor.
2. A device according to claim 1, in which each of said electrodes contains an electrochemically active material selected from an active carbon, a conductive polymer, and an insertion material suitable for inserting ions in its structure.
3. A device according to claim 1, in which said electrodes contain an active carbon as the electrochemically active material.
4. A device according to claim 3, in which said active carbon has a specific surface area greater than 200 m²/g.
5. A device according to claim 1, in which the first of said electrodes contains as its electrochemically active material a material that is suitable for inserting cations in its structure, and the second of said electrodes contains as its electrochemically active material an insertion material suitable for inserting anions in its structure.
6. A device according to claim 5, in which said material suitable for inserting cations in its

structure is selected from a transition metal oxide, a sulfide, a sulfate, and mixtures thereof.

7. A device according to claim 5, in which said material suitable for inserting anions in its structure is selected from a graphitic oxide, a graphite, a coke, a carbon black, and a vitreous carbon.

8. A device according to claim 1, in which said electrodes contain a conductive polymer as their electrochemically active material.

9. A device according to claim 8, in which said conductive polymer is selected from; a polypyrrole, a polythiophene, a polyaniline, a polyacetylene, and a polyparaphenylene.

10. A device according to claim 1, in which said ionic conductor contains mobile ions comprising at least one cation selected from: Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, and NH₄⁺, and at least one anion selected from: CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, N(C₂F₅SO₂)₂⁻, C(CF₃SO₂)₃⁻, CF₃CO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻, BH₄⁻, SCN⁻, N₃⁻, I⁻, and Br⁻.

11. A device according to claim 10, in which the material constituting said guiding portion is selected from a polymer containing a dissociated salt and a polymer containing a salt dissolved in a solvent.

12. A device according to claim 11, in which said material containing a dissolved salt is selected from a polyether and a polyoxyethylene.

13. A device according to claim 11, in which said polymer containing a salt dissolved in a solvent is selected from

a thermoplastic polymer, a fluorine-containing homopolymer, and a fluorine-containing copolymer.

14. A device according to claim 13, in which said polymer containing a salt dissolved in a solvent is a thermoplastic polymer selected from: a polyacrylonitrile, a polymethyl methacrylate, a polyvinylchloride, and copolymers thereof.

15. A device according to claim 11, in which said salt is selected from lithium perchlorate, lithium hexafluoroarsenate, lithium hexafluorophosphate, lithium tetrafluoroborate, lithium trifluoromethanesulfonate, lithium trifluoromethanesulfonimide, lithium trifluoromethanesulfonemethide, lithium bis(perfluoroethylsulfonimide), and tetralkylammonium.

16. A device according to claim 1, in which said ionic conductor is included in a waveguide comprising a guiding portion and a cladding portion.

17. A device according to claim 16, in which said electrodes are disposed in physical contact with said guiding portion.

18. A device according to claim 17, in which said guiding portion and said cladding portion are ionically conductive.

19. A device according to claim 17, in which said guiding portion is ionically conductive and said cladding portion is not ionically conductive.

20. A device according to claim 16, in which said electrodes are disposed in physical contact with said cladding portion.

21. A device according to claim 20, in which said guiding portion and said cladding portion are ionic conductors.

22. A device according to claim 20, in which said guiding portion is not ionically conductive and said cladding portion is ionically conductive.

23. A device according to claim 16, in which said electrodes are disposed respectively on opposite sides of said guiding portion.

24. A device according to claim 16, in which said electrodes are respectively disposed on the same side of said guiding portion.

25. A device according to claim 16, in which said waveguide is an optical fiber.

26. A device according to claim 16, in which said waveguide is a plane waveguide.

27. A device according to claim 16, in which said guiding portion includes a Bragg grating.

28. A method of modifying the refractive index of an ionic conductor by means of at least one pair of electrodes, the conductor being constituted by a material that is transparent to light and contains mobile ions, the method being characterized in that it comprises the following steps:

- placing said electrodes in ionic contact with said conductor having an initial refractive index;

- applying a voltage of less than 20 V between said electrodes so as to cause a variation in said initial index;

- obtaining said ionic conductor with a modified refractive index; and

- removing the applied voltage, with said modified refractive index being maintained.

29. A method according to claim 28, in which said voltage is not more than 5 V.

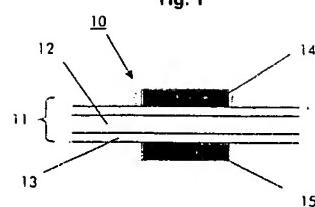
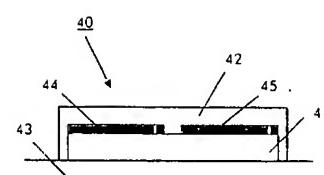
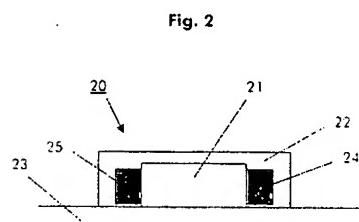
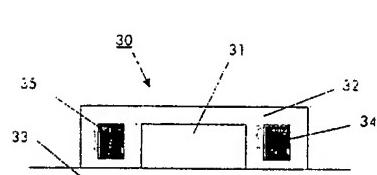
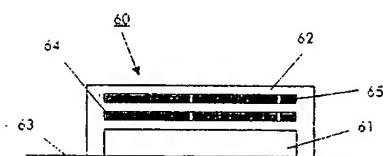
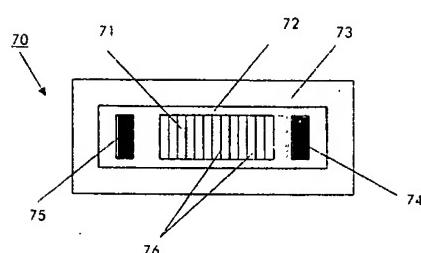
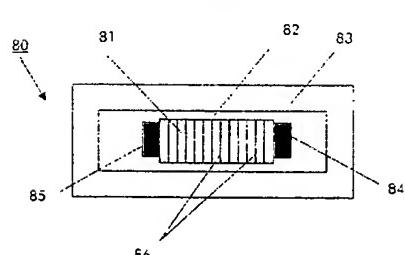
30. A method according to claim 28, in which said voltage is applied for a duration lying in the range 10 ms to 100 ms.

1. Abstract

The present invention relates to an optical device comprising an ionic conductor and a pair of electrodes, the ionic conductor being made of a material that is transparent to light and contains mobile ions and the electrodes being suitable for absorbing and desorbing the ions and being in ionic contact with the ionic conductor. The refractive index in at least a zone of the ionic conductor can be varied under the effect of the voltage applied between the electrodes. The electrodes contain an electrochemically active material selected from an active carbon, a conductive polymer, and an insertion material suitable for inserting ions in its structure.

2. Representative Drawing

Fig. 1

Fig. 1**Fig. 1****Fig. 4****Fig. 4****Fig. 2****Fig. 2****Fig. 5****Fig. 5****Fig. 3****Fig. 3****Fig. 6****Fig. 6****Fig. 7****Fig. 7****Fig. 8****Fig. 8**